



⑱ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 61 202 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 61 202.4
㉑ Anmeldetag: 8. 12. 2000
㉒ Offenlegungstag: 13. 6. 2002

㉓ Int. Cl.⁷:
C 07 C 29/132
C 07 C 31/20
C 07 C 2/06
C 07 C 11/12
// (B01J 23/30,
103:20)B01J 25/00

DE 100 61 202 A 1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Gooßen, Lukas J., Dipl.-Chem., 45472 Mülheim, DE;
Heinemann, Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 51371
Leverkusen, DE; Jautelat, Manfred, Dipl.-Chem. Dr.,
51399 Burscheid, DE; Greiving, Helmut,
Dipl.-Chem. Dr., 42115 Wuppertal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol
- ㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol durch Umsetzung von 1,5-Hexadien mit einem Epoxidierungsmittel zu 1,2,5,6-Diepoxyhexan und anschließender Hydrierung zu 1,6-Hexandiol.

DE 100 61 202 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol durch Umsetzung von 1,5-Hexadien mit einem Epoxidierungsmittel zu 1,2,5,6-Diepoxyhexan und anschließender Hydrierung zu 1,6-Hexandiol.

- 5 [0002] 1,6-Hexandiol ist ein bedeutendes Zwischenprodukt für die Herstellung von Polyestern und Polyurethanen, welches im technischen Maßstab aus Adipinsäure oder aus den bei der Herstellung von Adipinsäure anfallenden Nebenprodukten hergestellt wird. Es ist bekannt, dass 1,6-Hexandiol durch Hydrierung von Adipinsäure oder Adipinsäurederivaten bei Temperaturen von 170 bis 240°C und Drücken von 150 bis 300 bar hergestellt werden kann (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, S. 310; Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, 3. Auflage, 10 VCH 1994, S. 259). Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Hydrierung im Hochdruckverfahren durchgeführt werden muss, so dass für entsprechende Reaktoren hohe Investitionskosten anfallen.

[0003] In WO 99/33773 und WO 99/55653 sind Verfahren beschrieben, bei denen Adipinsäureester in der Gasphase bei Drücken von 10 bis 70 bar zu 1,6-Hexandiol hydriert werden. Der Nachteil dieser Verfahren liegt in der Verwendung säurehaltiger und somit korrosiver Stoffströme. Weiterhin werden sie durch ihre Vielstufigkeit technisch aufwendig.

- 15 [0004] In WO 97/31882 wird ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol aus Nebenprodukten, welche bei der zur Herstellung von Adipinsäure durchgeführten Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol anfallen, beschrieben. Dabei wird in einem ersten Reaktionsschritt durch Wasserextraktion des Reaktionsgemisches ein Carbonsäuregemisch erhalten. Das Carbonsäuregemisch wird anschließend mit niedermolekularen Alkoholen zu den entsprechenden Carbonsäureestern umgesetzt, welche in einer zweistufigen Destillation von überschüssigem Alkohol und 20 Leichtsiedern befreit werden. Die so gewonnene Esterfraktion wird katalytisch hydriert, in einer Reindestillationsstufe wird anschließend aus dem Hydrieraustrag 1,6-Hexandiol gewonnen. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass es sich um ein vielstufiges und damit technisch aufwendiges Verfahren handelt. Weiterhin nachteilig ist die Verwendung säurehaltiger und somit korrosiver Stoffströme, die in Bezug auf die Anlagenkonstruktion spezielle Werkstoffe erfordert. Darüber hinaus wird die Hydrierung im Hochdruckverfahren durchgeführt, so dass für entsprechende Reaktoren hohe Investitionskosten anfallen.

[0005] In EP-A-610 600 wird ein Verfahren zur Herstellung von α,ω -Diolen beschrieben, wobei ausgehend von terminalen Dienen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen die entsprechenden Diepoxide hergestellt werden, welche in einem nachfolgenden Reaktionsschritt zu den entsprechenden α,ω -Diolen reduziert werden. Die Hydrierung findet in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator statt. Dieses Verfahren ist nicht für die Herstellung von 1,6-Hexandiol anwendbar, da sich Raney-Nickel nicht als Katalysator für die Hydrierung von 1,2,5,6-Diepoxyhexan zu 1,6-Hexandiol eignet (s. Beispiele, Tabelle 2).

[0006] Es bestand also Bedarf an einem einfach durchzuführenden Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol, welches von Adipinsäure und/oder von der Adipinsäureherstellung unabhängig ist. Dabei sollte von preiswerten und gut verfügbaren Edukten ausgegangen werden.

- 35 [0007] Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol gefunden, wobei 1,5-Hexadien mit einem Epoxidierungsmittel zu 1,2,5,6-Diepoxyhexan umgesetzt wird und anschließend in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysator aus der Reihe Raney-Kobalt, Raney-Kobalt/Eisen oder Raney-Kobalt/Nickel hydriert wird.

- [0008] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Darstellung von 1,6-Hexandiol auf einem von der Herstellung von Adipinsäure bzw. von der Verwendung von Adipinsäure als Edukt unabhängigen Weg. Bei den eingesetzten Edukten handelt es sich um preiswerte und gute verfügbare Verbindungen, was besonders bei einer großtechnischen Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens von Vorteil ist.

- [0009] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das eingesetzte 1,5-Hexadien durch oxidative Dimerisierung von Propen hergestellt, welches seinerseits in für großtechnische Umsetzungen erforderlichen Mengen zur Verfügung steht. Die oxidative Dimerisierung kann beispielsweise nach dem von Bukeikhanova et al., Catalysis Lett. 50 (1998), 93–105 beschriebenen Verfahren bei Normaldruck und 500 bis 600°C im kontinuierlichen Gasstrom in einem Festbettreaktor durchgeführt werden, wobei als Katalysator ein Silizium-Indium-Mischoxid eingesetzt wird.

- [0010] Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird 1,5-Hexadien mit einem Epoxidierungsmittel umgesetzt. Als Epoxidierungsmittel können alle für die Epoxidierung nicht aktivierter Olefine bekannten Epoxidierungsmittel eingesetzt werden.

- [0011] Vorzugsweise werden Peroxycarbonsäuren wie beispielsweise Peroxyessigsäure, Peroxypropionsäure, m-Chlorperoxybenzoesäure, Peroxybenzoesäure oder Trifluorperoxyessigsäure, sowie Salze von Peroxycarbonsäuren, wie beispielsweise Magnesiummonoperoxyphthalat-Hexahydrat, als Epoxidierungsmittel eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die eingesetzten Peroxycarbonsäuren in situ aus Wasserstoffperoxid und der entsprechenden Carbonsäure hergestellt. Die Umsetzung mit Peroxycarbonsäuren als Epoxidierungsmittel wird vorzugsweise in inerten Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Toluol oder Xylole, Ester wie z. B. tert.-Butylacetat, Ether wie beispielsweise Methyl-tert.-butylether oder halogenierte Lösungsmittel wie beispielsweise Dichlormethan, Chloroform oder Dichlorethan durchgeführt.

- 60 [0012] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Hydroperoxide wie beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid oder tert.-Amylhydroperoxid als Epoxidierungsmittel eingesetzt. Die Umsetzung wird dabei vorzugsweise in inerten Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in tert.-Butanol oder tert.-Amylalkohol durchgeführt.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Epoxidierungsmittel Hypohalogenensäuren oder deren Salze wie beispielsweise Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit eingesetzt.

- 65 [0014] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Epoxidierungsmittel Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators eingesetzt. Besonders bevorzugt wird wässrige Wasserstoffperoxidlösung, insbesondere eine 5–50%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Gegenwart eines Katalysators aus der Reihe Wolframsäure, Alkalimetall- oder Ammoniumwolframat, Alkalimetall- oder Ammoniumheteropolywolframat, Alkalimetall- oder Ammonium-

molybdat, Alkalimetallmetavanadat, Vanadyl(IV)-acetylacetonat und Selendioxid eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als Epoxidierungsmittel wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Gegenwart von Alkalimetallheteropolywolframat, vorzugsweise in Gegenwart von $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \times 46-48 \text{ H}_2\text{O}$ eingesetzt, wobei die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, besonders bevorzugt in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, durchgeführt wird. Die Reaktion wird dabei in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Wird die Reaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt, so wird vorzugsweise ein Lösungsmittel aus der Reihe Essigsäure, Toluol oder Alkohol, insbesondere Ethanol und tert.-Butanol, eingesetzt. Vorzugsweise wird die Reaktion in Substanz durchgeführt. Der Katalysator wird dabei vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 1,5-Hexadien, eingesetzt. Wird ein Phasentransferkatalysator eingesetzt, so wird dieser vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Mol-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 Mol-%, bezogen auf 1,5-Hexadien, eingesetzt.

[0015] Vorzugsweise wird in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens das Epoxidierungsmittel in einer Menge von 1 bis 10 Äquivalenten, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 Äquivalenten, bezogen auf 1,5-Hexadien, eingesetzt.

[0016] Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 bis 100°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 60°C durchgeführt.

[0017] Nach Durchführung der Epoxidierung kann das Reaktionsprodukt 1,2,5,6-Diepoxihexan durch fraktionierte Destillation isoliert werden oder ohne Zwischenisolierung direkt in Gegenwart von Wasserstoff und den erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren hydriert werden.

[0018] Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird 1,2,5,6-Diepoxihexan in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators aus der Reihe Raney-Kobalt, Raney-Kobalt/Eisen und Raney-Kobalt/Nickel zu 1,6-Hexandiol hydriert.

[0019] Als Katalysator wird vorzugsweise Raney-Kobalt oder Raney-Kobalt/Nickel, welches einen Überschuss an Kobalt im Vergleich zu Nickel aufweist, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Raney-Kobalt als Katalysator eingesetzt.

[0020] Der Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Mol-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 35 Mol%, bezogen auf 1,2,5,6-Diepoxihexan, eingesetzt.

[0021] Die Hydrierung wird vorzugsweise bei einem Wasserstoffdruck von 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt bei einem Wasserstoffdruck von 10 bis 80 bar, durchgeführt.

[0022] Als Lösungsmittel können alle inerten Solvenzien wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester oder Alkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Lösungsmittel aus der Reihe THF, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, 1,2-Dimethoxyethan und tert.-Butylacetat eingesetzt, besonders bevorzugt wird Methyl-tert.-butylether eingesetzt.

[0023] Weiterhin können Salze wie Phosphate, Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallchloride, Oxide wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder organische Basen als Additive eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als organische Basen Amine wie beispielsweise Triethylamin, Diisopropylethylamin oder Tetramethylethylendiamin, 1,8-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, Pyridin, Lutidin, Collidin oder Hexamethyldisilazan eingesetzt. Vorzugsweise wird die Hydrierung in Gegenwart von Phosphaten oder einer organischen Base als Additiv durchgeführt, besonders bevorzugt in Gegenwart von Alkalimetallphosphaten oder einem organischen Amin, ganz besonders bevorzugt in Gegenwart von Kaliumphosphat oder Diisopropylethylamin. Vorzugsweise werden 0,1–30 Mol-% Additiv, besonders bevorzugt 1–20 Mol% Additiv, bezogen auf 1,2,5,6-Diepoxihexan, eingesetzt.

[0024] Die Hydrierung wird vorzugsweise im Temperaturbereich von 50 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 60 bis 150°C, durchgeführt.

[0025] Die Hydrierung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass 1,2,5,6-Diepoxihexan in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Methyl-tert.-butylether, vorgelegt wird und der Katalysator, vorzugsweise Raney-Kobalt, dazugegeben wird. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen, die Reaktionsmischung wird, vorzugsweise unter Rühren, auf Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird Wasserstoff aufgepresst. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung abgekühlt und das Reaktionsgefäß entspannt. Die Isolierung von 1,6-Hexandiol aus der Reaktionsmischung wird vorzugsweise destillativ durchgeführt.

Beispiele

Beispiel 1

Epoxidierung von 1,5-Hexadien mit m-Chlorperoxybenzoesäure

[0026] 20,50 g (250 mmol) 1,5-Hexadien und 100,00 g (580 mmol) m-Chlorperbenzoesäure wurden in 3 l Methylenchlorid bei 0°C gelöst und bei 22°C 12 h gerührt. In einem Becherglas wurden 0,5 l gesättigte wässrige Natriumcarbonatlösung und 40 g Natriumthiosulfat vorgelegt und die Reaktionsmischung wurde langsam eingerührt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde abfiltriert, die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Eine GC-MS-Analyse zeigte neben Spuren des Mono-Epoxids als Hauptprodukt 1,2,5,6-Diepoxihexan. Nach Reinigung durch fraktionierte Destillation wurden 23,0 g 1,2,5,6-Diepoxihexan (80% der Theorie) in 99%iger Reinheit erhalten.

Beispiel 2

Epoxidierung von 1,5-Hexadien mit Wasserstoffperoxid

[0027] 1,00 g (12,17 mmol) 1,5-Hexadien, 2,95 g 30%ige wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (26,00 mmol), 0,10 g

Na₁₂[WZn₃(H₂O)₂(ZnW₉O₃₄)₂] × 46–48 H₂O und 0,10 g (0,295 mmol, 2,4 Mol%) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat wurden in einem Reaktionsgefäß in 5 ml THF vermischt und bei 22°C 12 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zur Zerstörung der Peroxide mit einer Spatelspitze Braunstein versetzt, mit Methylenchlorid extrahiert und getrocknet. Die Ausbeute wurde durch eine gaschromatische Analyse bestimmt. Analog zu Beispiel 2 wurden die Beispiel 3 bis 5 in den in Tabelle 1 angegebenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Lösungsmittel	Ausbeute an 1,2,5,6-Diepoxihexan
2	5 ml Essigsäure	90 %
3	5 ml Toluol	70 %
4	5 ml tert.-Butanol	> 90 %
5	5 ml Ethanol	60 %

Beispiel 6

Hydrierung von 1,2,5,6-Diepoxihexan zu 1,6-Hexandiol

[0028] 50 mg 1,2,5,6-Diepoxihexan wurden in 5 ml Methyl-tert.-butylether gelöst, mit 2,6 mg Raney-Kobalt (0,04 mmol, 10 Mol-%) versetzt und in ein 10 ml Rollrandgefäß mit Magnetrührstab, teflonbeschichtetem Septum und Bördekappe gegeben. Das Rollrandgefäß wurde in einem Autoklaven gestellt, durch das Septum wurde zum Druckausgleich eine Edelstahlnadel gestochen. Anschließend wurden 80 Atmosphären Wasserstoff aufgespresst und der Reaktionsansatz für 5 Stunden unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde die Reaktionsmischung gaschromatographisch analysiert.

[0029] Die Beispiele 7 bis 16 wurden analog zu Beispiel 6 mit den in Tabelle 2 angegebenen Katalysatoren und Additiven durchgeführt.

Tabelle 2

Bei- spiel	Katalysator	Additiv*	Um- satz	Produkte			
				1,6- Hexan- diol	1- Hexanol	1,5- Hexan- diol	2,5- Hexan- diol
6	10 Mol-% Raney-Co	-	> 95	60	35	4	-
7	20 Mol-% Raney-Co ¹⁾	DIEA ²⁾	> 95	61	15	24	
8	20 Mol-% Raney-Co	K ₃ PO ₄	> 95	73	20	7	-
9	20 Mol-% Raney-Co	DIEA ²⁾	> 95	74	20	6	
10	33 Mol-% Raney-Co	NaCl	> 95	57	30	4	-
11	33 Mol-% Raney-Co	TMEDA ³⁾	> 95	55	33	7	-
12	33 Mol-% Raney-Co	Lutidin	> 95	61	29	4	-
13#	10 Mol-% Raney-Ni	-	> 95	-	-	77	13
14#	10 Mol-% Pd/Kohle	-	> 95	-	10	80	4
15#	10 Mol-% Raney-Ni/Fe	-	> 95	12	6	38	37
16#	30 Mol-% Raney-Ni ⁴⁾	-	> 95	12	41	47	

Beispiele sind nicht erfindungsgemäß

* 20 Mol-% bezogen auf 1,2,5,6-Diepoxyhexan

1) Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan

2) Diisopropylethylamin

3) Tetramethylethyldiamin

4) Lösungsmittel Ethanol, 5 bar Wasserstoff, Reaktionstemperatur 100 °C

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol durch Umsetzung von 1,5-Hexadien mit einem Epoxidierungsmittel zu 1,2,5,6-Diepoxyhexan und anschließender Hydrierung in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysator aus der Reihe Raney-Kobalt, Raney-Kobalt/Eisen und Raney-Kobalt/Nickel.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Epoxidierungsmittel aus der Reihe Peroxycarbonsäuren, Salze von Peroxycarbonsäuren, Wasserstoffperoxid, Hydroperoxide, Hypohalogenensäuren und Salze von Hypohalogenensäuren eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Epoxidierungsmittel Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators aus der Reihe Wolframsäure, Alkalimetallwolframat, Ammoniumwolframat, Alkalimetallmolybdat, Ammoniummolybdat, Alkalimetallheteropolywolframat, Alkalimetallmetavanadat, Vanadyl(IV)-acetylacetonat und Selendioxid eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

als Epoxidierungsmittel wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Gegenwart von Alkalimetallheteropolywolframaten und eines Phasentransferkatalysators eingesetzt wird.

5 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart eines Katalysators aus der Reihe Raney-Kobalt und Raney-Kobalt/Nickel, welches einen Überschuss an Kobalt im Vergleich zu Nickel aufweist, durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Methyl-tert.-butylether durchgeführt wird.

10 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart eines Additivs aus der Reihe Phosphate, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallchloride, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und organische Basen durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart eines Additivs aus der Reihe Alkalimetallphosphat und organisches Amin durchgeführt wird.

15 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv Kaliumphosphat oder Diisopropylethylamin eingesetzt wird.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte 1,5-Hexadien durch oxidative Dimerisierung von Propen hergestellt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 2002-667954**DERWENT-WEEK:** 200272*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Preparation of 1,6-hexanediol,
useful in preparation of
polyester and polyurethane, from
1,5-hexadiene by epoxidation and
catalytic hydrogenation

INVENTOR: GOOSSEN L J; GREIVING H ; HEINEMANN C ;
JAUTELAT M

PATENT-ASSIGNEE: BAYER AG[FARB]**PRIORITY-DATA:** 2000DE-1061202 (December 8, 2000)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 10061202 A1	June 13, 2002	DE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 10061202A1	N/A	2000DE- 1061202	December 8, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPS

C07C29/132 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10061202 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Preparation of 1,6-hexanediol (I) comprises reacting 1,5-hexadiene (II) with an epoxidation agent to form 1,2,5,6-diepoxyhexane (III), then hydrogenation of this in presence of a catalyst, i.e. Raney cobalt, optionally containing iron or nickel.

USE - (I) is an intermediate for polyesters and polyurethanes.

ADVANTAGE - The method uses a starting material that is less expensive and more readily available than adipic acid previously used for production of (I). The best yields in examples are over 70%.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred process: Epoxidation is with peracids or their salts, hydrogen peroxide, hydroperoxides, or hypohalic acids or their salts. Most preferred is hydrogen peroxide, used in presence of a metal-based catalyst (A) and a phase-transfer catalyst (PTC).

(A) is 0.01-5, especially 0.1-5, wt.% on (II) and PTC is 0.1-50, preferably 1-5, mole% on (II). The epoxidation agent is 1-10, preferably 1-5,

equivalents and reaction is at 20-60 degreesC.

Hydrogenation is in presence of:

(i) methyl tert-butyl ether (as solvent) and/or

(ii) an additive, e.g. a phosphate, alkali metal carbonate or chloride, alumina, magnesia or organic base, especially diisopropylamine.

The catalyst is 0.5-50, preferably 1-35, mole% on (III), with reaction at 5-100, preferably 10-80, bar and at 50-180, especially 60-150, degreesC.

The optional additive is 0.1-30, preferably 2-30, mole% on (III). (II) is produced by oxidative dimerization of propene.

INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Catalyst: Catalysts for the epoxidation are e.g. tungstic acid or its salts; molybdates; vanadium(IV) acetylacetonate, and selenium dioxide, particularly an alkali metal heteropolytungstate.

The hydrogenation catalyst is particularly Raney cobalt, optionally including nickel (at less than the cobalt content).

A preferred additive for the hydrogenation is potassium phosphate.

A mixture of 1,5-hexadiene (1 g); 30% aqueous hydrogen peroxide (2.95 g); the catalyst $\text{Na}_{12}(\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2)$. 46-48H₂O (0.1 g) and tetrabutylammonium hydrogensulfate (0.1 g) in 5 ml

acetic acid was stirred for 12 hr at 22 degreesC to give a 90% yield of 1,2,5,6-diepoxyhexane. A solution of this (50 mg) in methyl tert-butyl ether (5 ml) was treated with Raney cobalt (2.6 mg), brought to 80 atm. with hydrogen and reacted at 80 degreesC for 5 hr.

Analysis of the reaction mixture indicated 95% conversion with formation of 60% 1,6-hexanediol; 35% 1-hexanol and 4% 1,5-hexandiol.

TITLE-TERMS: PREPARATION USEFUL POLYESTER
POLYURETHANE HEXADIENE EPOXIDATION
CATALYST HYDROGENATION

DERWENT-CLASS: A41 E17

CPI-CODES: A01-E14; E10-E04B; N02-A01; N02-B01; N02-C; N03-C01; N03-C02; N04-A; N05-B; N07-B;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code H4 H402 H482
H8 M280 M315 M321 M332 M342 M383
M391 M423 M620 M720 N104 N205
N209 N213 N242 N305 N309 N342
N362 N412 N421 N441 N513 N523
Q110 Specific Compounds R01422
Registry Numbers 3130

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code A426 C810 M411
M730 Q421 R034 Specific Compounds
R03036 Registry Numbers 90

Chemical Indexing M3 *03*
Fragmentation Code A428 C810 M411
M730 Q421 R034 Specific Compounds

R03084 Registry Numbers 116

Chemical Indexing M3 *04*
Fragmentation Code A427 C730 C810
M411 M730 Q421 R034 Specific
Compounds R03034 Registry Numbers
587

Chemical Indexing M3 *05*
Fragmentation Code A423 A960 C710
C801 C802 C803 C804 C805 C806
C807 J5 J582 M210 M211 M262 M282
M311 M321 M342 M382 M391 M411
M510 M520 M530 M540 M620 M630
M730 Q421 R034 Specific Compounds
RA4CTO Registry Numbers 410434

Chemical Indexing M3 *06*
Fragmentation Code B134 C108 C216
C800 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M730 Q421 R034 Specific
Compounds R01673 Registry Numbers
226

Chemical Indexing M3 *07*
Fragmentation Code A111 A430 A674
A940 C108 C550 C730 C801 C802
C803 C804 C805 C807 M411 M730
Q421 R034 Markush Compounds
007052901

Chemical Indexing M3 *08*
Fragmentation Code H7 H722 M210
M216 M231 M320 M416 M610 M730
R023 Specific Compounds R01401
Registry Numbers 7588

Chemical Indexing M3 *09*
Fragmentation Code H5 H581 H8
M210 M211 M214 M233 M272 M282
M320 M416 M620 M730 R023 Specific
Compounds R01568 Registry Numbers
1678

Chemical Indexing M3 *10*
Fragmentation Code A674 A940 C108
C550 C730 C801 C802 C803 C804
C805 C807 M411 M730 R023 Specific
Compounds R03593 Registry Numbers
130667 3359 758

Chemical Indexing M3 *11*
Fragmentation Code A119 A940 B115
B701 B713 B720 B770 B815 B831
C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M730 R023 Specific Compounds
R01769 RA08C7 Registry Numbers
104540 129564

Chemical Indexing M3 *12*
Fragmentation Code J0 J011 J1
J171 M210 M211 M262 M281 M320
M416 M620 M730 R023 Specific
Compounds R00247 R07345 Registry
Numbers 1 125 129610 130709
130964 131251 131904 132060
132322 132795 133258 159 180172
188935 224718 2452 278364 278368
278370 2849 3236 340 681 709
87074 871 99990

Chemical Indexing M3 *13*
Fragmentation Code C101 C550 C810
M411 M730 R023 Specific Compounds

R01532 Registry Numbers 97153

Chemical Indexing M3 *14*
 Fragmentation Code A313 A940 C108
 C550 C730 C801 C802 C803 C804
 C805 C807 M411 M730 R023 Specific
 Compounds R01544 Registry Numbers
 130157 205530 92

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-
 NUMBERS:**

; 0247U ; 0247S ;
 1401U ; 1401S ;
 1422U ; 1422P ;
 1522U ; 1522S ;
 1532U ; 1532S ;
 1544U ; 1544S ;
 1568U ; 1568S ;
 1673U ; 1673S ;
 1769U ; 1769S

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]
 018 ; G1047 G1025
 G0997 D01 D11 D10
 D50 D86 F28 F26
 R01422 3130; H0271;
 L9999 L2471; L9999
 L2084; L9999 L2175;
 L9999 L2722 L2711;
 L9999 L2324;

Polymer Index [1.2]
 018 ; ND03;

Polymer Index [1.3]
 018 ; D00 D09 Co 8B
 Tr Fe Ni; D00 D60
 F21 H* O* 6A W* 6B
 Tr; D00 O* 6A Mo 6B
 Tr; D01 D11 D10 D50

D61*R D94 F23 V* 5B
Tr; D00 F20 Se 6A
O*; D00 1A*R O* 6A
W* 6B Tr; C999 C102
C000; C999 C259;
B9999 B5221 B4740;

Polymer Index [1.4]
018 ; C999 C066
C000; C999 C259;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-187756